

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-315006

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/30		B 4 1 M 5/18	1 0 2 T
	5/26		G 0 3 C 1/52	B
	5/28		1/54	
G 0 3 C	1/52		1/58	
	1/54		B 4 1 M 5/18	S
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-132393

(22) 出願日 平成8年(1996)5月27日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 弘司

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 松下 哲規

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐野 正次郎

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

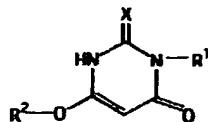
(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 生保存性及び画像耐光性に優れた感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、ジアゾ化合物とカプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該カプラーが化1で表されるウラシル化合物である感熱記録材料である。化1中、R<sup>1</sup> は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。R<sup>2</sup> は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。X は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

【化1】



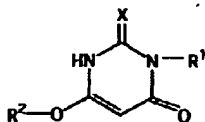
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、ジアゾ化合物とカプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該カプラーが、下記一般式(1)で表されるウラシル化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

一般式(1)

【化1】

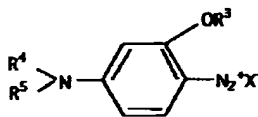


式中、R<sup>1</sup> は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。R<sup>2</sup> は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。Xは、酸素原子又は硫黄原子を表す。

【請求項2】 前記ジアゾ化合物が、下記一般式(2)で表されるジアゾ化合物である請求項1に記載の感熱記録材料。

一般式(2)

【化2】



式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> は、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> は、酸素原子と共に環を形成していてもよい。Xは、酸アニオンを表す。

【請求項3】 前記ジアゾ化合物が、マイクロカプセル中に内包されている請求項1又は2に記載の感熱記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジアゾ化合物とカプラーとの組み合わせを発色成分として用いる感熱記録材料に関し、特に、記録後の画像部耐光性、非画像部耐光性に優れた感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ジアゾ化合物は、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物などの「カプラー」と呼ばれる化合物と反応してアゾ染料を形成する。また、光照射によって分解し、その活性を失う。この性質を利用して、ジアゾ化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている(日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社(1982)89~117、182~201頁参照)。

【0003】ジアゾ化合物は、最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾ化合物とカプラーとを画像信号に従って加熱し、

2

反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、光定着型感熱記録材料が提案されている(佐藤弘次ら、画像電子学会誌:第11巻第4号(1982)290~296頁など)。

【0004】しかしながら、これらの記録材料は、暗所であっても活性なジアゾ化合物が徐々に熱分解して反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点があった。この欠点を改善する目的で、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させ、ジアゾ化合物を、水・塩基のような分解を促進させる成分と隔離する方法が提案された。この方法により、記録材料のシェルフライフを飛躍的に向上させることが可能となる(宇佐美智正ら、電子写真学会誌:第26巻第2号(1987)115~125頁)。

【0005】室温より高いガラス転移温度を有するマイクロカプセルは、室温におけるカプセル壁が物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すので、熱応答性マイクロカプセルとして、感熱記録材料に使用できる。即ち、支持体上に、ジアゾ化合物を含有した熱応答性マイクロカプセルとカプラー及び塩基を含有する感熱記録層を塗布した記録材料により、(1)ジアゾ化合物の長期間安定保存ができる。(2)加熱による発色画像形成、(3)光照射による画像定着化が可能となる。

【0006】このような感熱記録材料において、近年、多色画像を形成する記録材料(特開平4-135787号公報、同4-144784号公報等)のような高機能化が行われている。記録材料の高機能化に伴い、記録前の生保存性、記録後の画像部、非画像部の耐光性の性能向上が望まれている。例えば赤色画像を得るために、環状1,3-ジケトン化合物をカプラーとして用いる方法が提案されている(特開平2-54250号公報、同2-54251号公報等)。しかしながら、これらの方法では上記性能が十分でないという欠点があった。上記欠点を解決するために本発明の発明者らが鋭意検討した結果、カプラーとして特定のウラシル化合物を使用することにより極めて良好な結果を得られる、という知見を得た。本発明は、かかる知見に基づくものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生保存性及び画像耐光性に優れた感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0008】

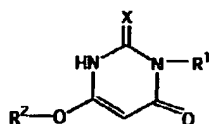
【課題を解決するための手段】前記本発明の目的は、支持体上に、ジアゾ化合物とカプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該カプラーが、下記一般式(1)で表されるウラシル化合物であることを特徴とする感熱記録材料により達成された。

一般式(1)

【0009】

3

【化3】



【0010】式中、 $R^1$  は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。 $R^2$  は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。 $X$ は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

【0011】

【発明の実施の形態】前記本発明の感熱記録材料につき、以下に詳細に説明する。一般式(1)で表されるウラシル化合物において、 $R^1$  及び $R^2$  は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 $R^1$  としては、水素原子、炭素数1~28のアルキル基、炭素数5~36のアリール基、炭素数1~30のアシル基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~16のアリールスルホニル基が好ましく、これらの中でも、炭素数1~28のアルキル基、炭素数5~36のアリール基が特に好ましい。

【0012】前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基等が挙げられる。前記アルキル基は、他の置換基等で置換されていてもよく、前記置換基等としては、例えばハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、 $N$ -置換カルバモイル基等が挙げられる。前記アリール基の具体例としては、フェニル基、ビリジル基、ナフチル基等が挙げられる。前記アリール基は、他の置換基で置換されていてもよく、前記置換基としては、例

例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、 $N$ -置換カルバモイル基、スルファモイル基、 $N$ -置換スルファモイル基、スルホニルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0013】前記アシル基の具体例としては、アセチル基、ヒバロイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。前記アシル基は、他の置換基で置換されていてもよく、前記置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、 $N$ -置換カルバモイル基、スルファモイル基、 $N$ -置換スルファモイル基、スルホニルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

4

【0014】前記アルキルスルホニル基の具体例としては、ブタンスルホニル基、オクタンスルホニル基等が挙げられる。前記アルキルスルホニル基は、他の置換基で置換されていてもよく、前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基等が挙げられる。前記アリールスルホニル基の具体例としては、 $p$ -トルエンスルホニル基、 $p$ -クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。前記アリールスルホニル基は、他の置換基で置換されていてもよく、前記置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、 $N$ -置換カルバモイル基、スルファモイル基、 $N$ -置換スルファモイル基、スルホニルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0015】 $R^2$  としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~36のアリール基、炭素数3~20のアルケニル基、炭素数3~20のアルキニル基が好ましく、これらの中でも、炭素数1~20のアルキル基が特に好ましい。

【0016】前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。前記アルキル基は、他の置換基等で置換されていてもよく、前記置換基等としては、例えばアリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。

【0017】前記アリール基の具体例としては、フェニル基、ビリジル基、ナフチル基等が挙げられる。前記アリール基は、他の置換基等で置換されていてもよく、前記置換基等としては、例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、 $N$ -置換カルバモイル基、スルファモイル基、 $N$ -置換スルファモイル基、スルホニルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0018】前記アルケニル基の具体例としては、アリル基、クロチル基、オレイル基等が挙げられる。前記アルケニル基は、他の置換基で置換されていてもよく、前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。前記アルキニル基の具体例としては、プロパルギル基等が挙げられる。前記アルキニル


基は、他の置換基で置換されていてもよく、前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

【0019】一般式(1)で表されるウラシル化合物の具体例B-1～69を以下に示す。表1～表7における「No」の欄では「B-」を省略して記している。な \*

\* お、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 及びXの組み合わせとしては、これらの具体例に何ら限定させるものではなく、任意の組み合わせが可能であるが、好ましくは、後述の実施例において採用した前記 $R^1$ 、 $R^2$ 及びXの組み合わせである。

【0020】

【表1】



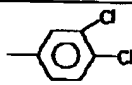
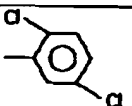
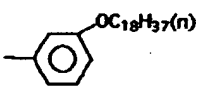
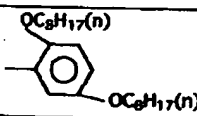
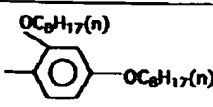
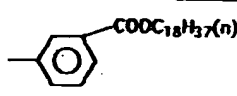
No	$R^1$	$R^2$	X
1	H	$CH_3$	O
2	$CH_3$	$C_2H_5$	O
3	$C_2H_5$	$C_2H_5$	O
4	(i) $C_3H_7$	(i) $C_3H_7$	O
5	(n) $C_4H_9$	$C_2H_5$	O
6	(n) $C_4H_9$	(n) $C_4H_9$	O
7		$C_2H_5$	O
8	(n) $C_6H_{13}$	$C_2H_5$	O
9	(n) $C_{10}H_{21}$	$C_2H_5$	O
10	(n) $C_{10}H_{21}$	$-CH_2CH=CH_2$	O
11	(n) $C_{10}H_{21}$	(n) $C_6H_{13}$	O

【0021】

※ ※【表2】

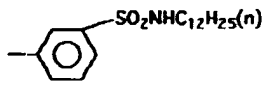
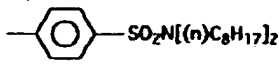
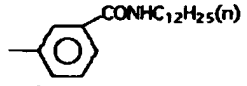
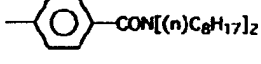

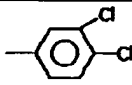
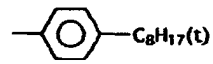
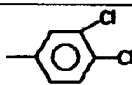
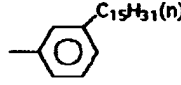
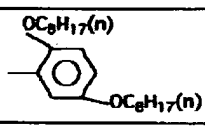
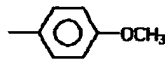
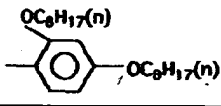
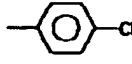
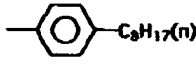
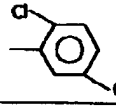
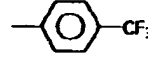
No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
12	(n)C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	$\begin{array}{c} \text{(n)} \\ -\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0
13	-CH <sub>2</sub> Cl	(n)C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	0
14	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	(n)C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	0
15	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
16	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
17	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	(n)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0
18	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
19	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)	(n)C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	0
20	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
21	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	(n)C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	0
22	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0

No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	x
23	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29}(n)$	$(n)\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	0
24	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}(n)$	$\text{C}_2\text{H}_5$	0
25	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}(n)$	$(n)\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	0
26	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}(n)$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0
27	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}(n)$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0
28	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}(n)$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	0
29	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29}(n)$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	0
30	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29}(n)$	$-\text{CH}_2\text{CF}_3$	0
31	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}(n)$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	0
32	$-\text{CH}_2\text{CONHC}_8\text{H}_{17}(n)$	$\text{C}_2\text{H}_5$	0
33	$-\text{CH}_2\text{CON}[(n)\text{C}_8\text{H}_{17}]_2$	$-\text{CH}_2\text{CN}$	0

No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
34	$-\text{CH}_2\text{CON}[(n)\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2$	$-\text{CH}_2\text{CF}_3$	0
35	$(n)\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	0
36	$(n)\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	0
37		$\text{C}_2\text{H}_5$	0
38		$\text{C}_2\text{H}_5$	0
39		$\text{C}_2\text{H}_5$	0
40		$\text{C}_2\text{H}_5$	0
41		$\text{C}_2\text{H}_5$	0
42		$\text{C}_2\text{H}_5$	0
43		$\text{C}_2\text{H}_5$	0
44		$\text{C}_2\text{H}_5$	0

13

14



No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
45		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
46		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
47		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
48		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
49	(n)C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>		0
50			0
51			0
52			0
53			0
54			0
55	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (n)		0



15

16

No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
56			O
57	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}(\text{n})$		O
58	$-\text{CH}_2\text{CON}[(\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17}]_2$		O
59	$-\text{CH}_2\text{CON}[(\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17}]_2$		O
60	$-\text{CH}_2\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}(\text{n})$		O
61		$(\text{n})\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	O
62		$(\text{n})\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	O
63		$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	O
64	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{n})$	$-\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$	O
65	$(\text{n})\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{n})\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	S
66			S

17		18	
No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
67	(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9(n) \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	S
68		$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9(n) \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	S
69		(n)C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	S

【0027】一般式(1)で表されるウラシル化合物は、適宜合成したものであってもよく、市販品であってもよい。一般式(1)で表されるウラシル化合物は、以下のジアゾ化合物と熱時反応して発色する。

【0028】前記ジアゾ化合物は、下記一般式 Ar-N<sup>2+</sup> X<sup>-</sup>

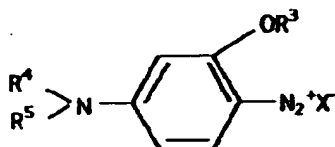
〔式中、Arは芳香族部分を示す。X<sup>-</sup>は酸アニオンを示す。〕で表される化合物である。前記ジアゾ化合物は、カブラーとカップリング反応を起こして発色可能であり、また、光によって分解可能である。前記ジアゾ化合物は、Ar部分の置換基の位置や種類によって様々な最大吸収波長を有する。

【0029】前記ジアゾ化合物としては、(A)ジアゾニオ基のp位が、アリールチオ基、アルキルチオ基であるもの、及び(B)ジアゾニオ基のp位が、置換アミノ基であるものが好ましい。前記(A)の例としては、4-(p-トリルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(4-クロロフェニルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(2-エチルヘキシルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウムが好ましい。前記(B)の例としては、下記一般式(2)で表されるジアゾ化合物が好ましい。

一般式(2)

【0030】

〔化4〕



【0031】式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、窒素原子と共に環を形成していてもよい。Xは、酸アニオンを表す。

【0032】R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数7~21のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基が好ましく、これらの中でも、炭素数1~18のアルキル基、炭素数7~21のア\*50

\*ラルキル基が特に好ましい。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、他の置換基で置換されていてもよい。前記他の置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

【0033】一般式(2)において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>の炭素数の総和は、油溶性の点から12以上が好ましく、14以上が特に好ましい。

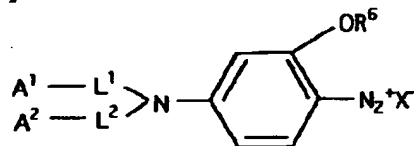
【0034】前記Xの具体例としては、例えば、炭素数1から9までのポリフルオロアルキルカルボン酸、炭素数1から9までのポリフルオロアルキルスルホン酸、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸等が挙げられる。

【0035】一般式(2)で表されるジアゾ化合物の中でも、発色色相記録前の保存性の点からは下記一般式(3)で表されるジアゾ化合物が特に好ましい。

一般式(3)

【0036】

〔化5〕



40

【0037】R<sup>6</sup>は、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>は、アルキレン基を表す。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>、並びに、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。Xは、酸アニオンを表す。

【0038】一般式(3)で表されるジアゾ化合物の好ましい例としては、A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> の少なくとも1つが、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基又はシアノ基であるものが挙げられる。

【0039】前記ジアゾ化合物としては、その融点が30℃～200℃であるのが好ましいが、取り扱いの点から50℃～150℃であるのが特に好ましい。

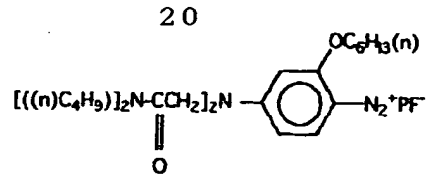
【0040】また、本発明においては、感熱記録材料の使用前の生保存性を良好なものとするために、後述のように、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させることが好ましいが、その際、適当な溶剤に溶解させて用いるため、これらの溶剤に対する適当な溶解度と、低い水溶性とを有していることが好ましい。具体的には、使用する有機溶剤に対して5%以上の溶解度を有すると共に、水に対する溶解度は1%以下であるのが好ましい。

【0041】本発明においては、感熱記録層中にジアゾ化合物を0.02～3 g/m<sup>2</sup> の範囲で含有させるのが好ましく、発色濃度の点から、特に0.1～2 g/m<sup>2</sup> の範囲で含有させるのが好ましい。下記化6～9に、前記ジアゾ化合物の具体例A-1～22を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

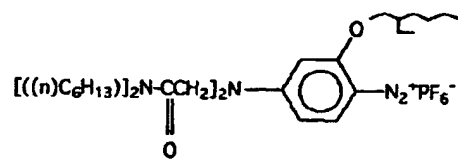
【0042】

【化6】

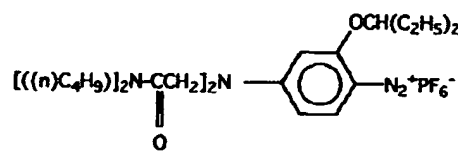
A-1



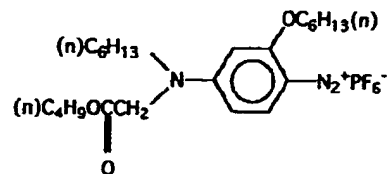
A-2



A-3

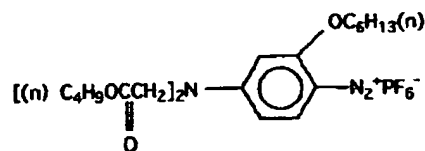


A-4

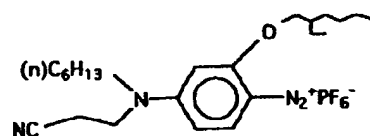


A-5

30



A-6

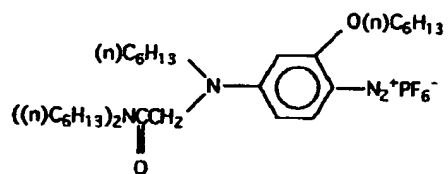


【0043】

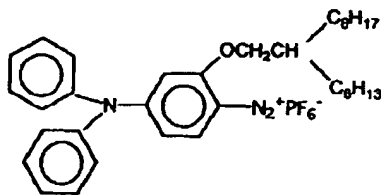
【化7】

21

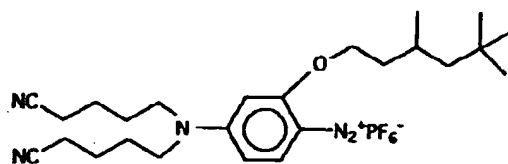
A-7



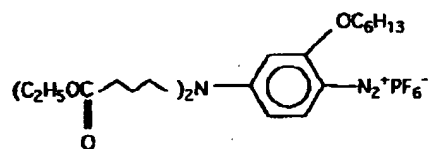
A-8



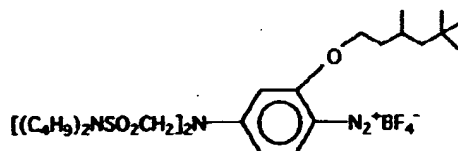
A-9



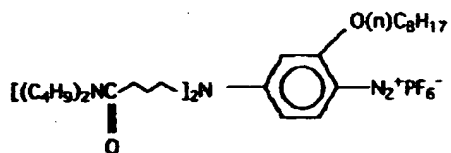
A-10



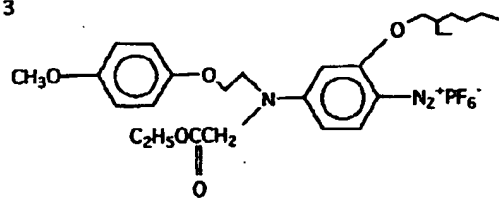
A-11



A-12

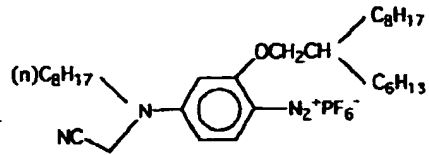


A-13



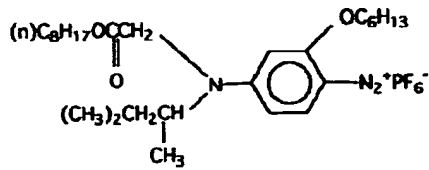
【0045】  
【化9】

A-14



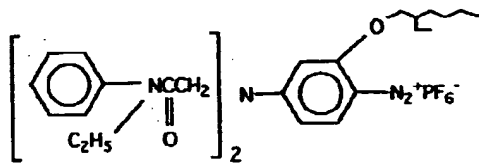
10

A-15

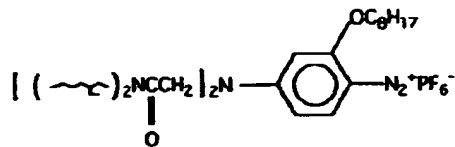


20

A-16

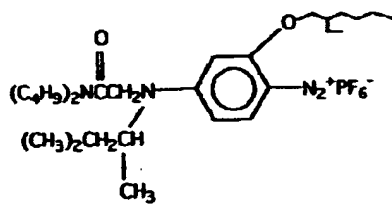


A-17



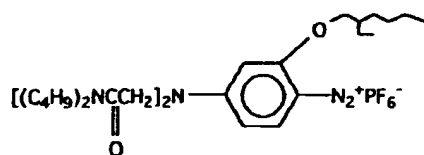
30

A-18

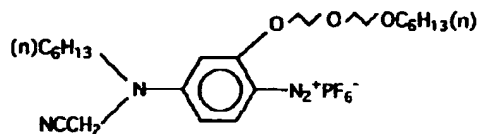


25

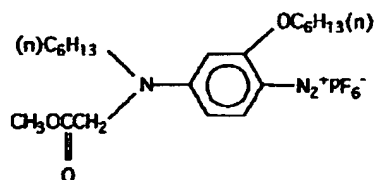
A-19



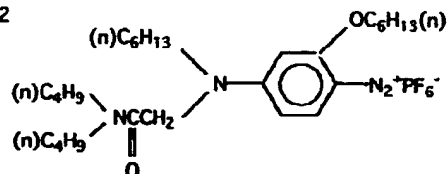
A-20



A-21



A-22



【0046】一般式(2)で表されるジアゾ化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。さらに色相調整等の諸目的に応じて、一般式(2)で表されるジアゾ化合物と、既知のジアゾ化合物とを併用することもできるが、一般式(2)で表されるジアゾ化合物が、使用する全ジアゾ化合物の50重量%以上であることが好ましい。

【0047】前記既知のジアゾ化合物の中でも、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-2-ブトキシ-5-クロル-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-トルイルメルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ビペラジノ-2-メトキシ-5-クロルベンゼン、4-ジアゾ-1-(N, N-ジオクチルアミノカルボニル)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(2-エチルヘキサノイルビペリジノ)-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-[α-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルビペリジノ]ベンゼン等が好ましい。

【0048】本発明においては、カプラーである一般式(I)で表されるウラシル化合物と共に、色相調整等の目的で、必要に応じて、塩基性雰囲気中でジアゾ化合物と\*

26

\*カップリングして色素を形成する公知のカプラーを併用してもよいが、使用する全カプラーの50重量%以上が一般式(I)で表されるウラシル化合物であるのが好ましい。一般式(I)で表されるウラシル化合物と併用することのできる公知のカプラーとしては、例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体等が挙げられる。

【0049】前記公知のカプラーとしては、例えば、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフトレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフトレン、2, 3-ジヒドロキシナフトレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルホ-ナフトレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、ベンゾイルアセトニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、2-{3-[α-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタンアミド]ベンゾアミド}フェノール、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1, 3-ビス-(ヒバロイルアセトアミノメチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0050】本発明の感熱記録材料は、その使用前の保存性を良好とするために、前記ジアゾ化合物をマイク

ロカプセルに内包させるのが好ましい。この場合に使用されるマイクロカプセルは、例えば、常圧で40～95℃の沸点を有する非水溶媒に、前記ジアゾ化合物、及び、互いに反応して高分子物質を生成する同種又は異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に乳化分散した後、反応容器を減圧にしながら系を昇温して溶媒を留去しつつ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重付加又は重縮合による高分子生成反応を進行させて壁膜を形成させることにより製造される。

【0051】本発明においては、特に後述するような、実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルを使用するのが、良好なシェルフライフを得る点からみて好ましい。また、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンやポリウレアの中から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。以下に、本発明におけるジアゾ化合物含有マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法について述べる。

【0052】まず、前記ジアゾ化合物を、カプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解させる。前記有機溶媒としては、ハロゲン化炭化水素類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、ケトン類、エーテル類の中から選択させる少なくとも1種の溶媒が好ましい。カプセルの芯となる溶媒中には、さらに、多価イソシアネートが壁材として添加される（油相）。一方、水相としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の水溶性高分子を溶解した水溶液を用意する。次いで、前記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。このとき、水溶性高分子は、乳化分散の安定化剤として作用する。乳化分散をさらに安定に行うために、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0053】多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12μmで、壁厚みが0.01～0.3μmとなるように決定される。分散粒子径は0.2～10μm程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

【0054】水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールとが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。反応速度を速めるために反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが好ましい。多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については、例えば、岩田敬治編、ポリウレタンハンドブック（日刊工業新聞社（1987））等に記載されている。

【0055】前記ジアゾ化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成する際の疎水性有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキ

ルジフェニルメタン、アルキルビフェニルのような芳香族炭化水素、塩素化パラフィン、トリキシリルフォスフェート、トリクレジルフォスフェートのようなリン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステルのようなカルボン酸エステル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0056】カプセル化しようとするジアゾ化合物のこれらの溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いようとするジアゾ化合物の溶解性の高い低沸点溶媒を併用することもできる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトン等が挙げられる。また、低沸点溶媒のみをカプセルの芯に用いた場合には、カプセル化反応中に溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾ化合物が一体となって存在する、いわゆるコアレスカプセルが形成される。

【0057】マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネート化合物としては、3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物、イソホレンジイソシアネート等のジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビューレットあるいはイソシヌレート）の外、トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物等が挙げられる。

【0058】さらに、ポリオール又はポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中又は分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0059】このようにして調整されたカプセルの油相を分散する水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高分子は、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が、5以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコール及びその変性物、ポリアクリル酸アミド及びその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0060】前記水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性が無い、低いことが好ましく、例えばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変性するなどして反応性を無くしておくことが必要である。また、界面活性剤を添加する場合、前記界面活性剤の添加量としては、油相の重量に対して0.1～5%が好ましく、0.5～2%が特に好ましい。

【0061】乳化は、例えば、ホモホジナイザー、マンソンゴーリー、超音波分散機、ケディーミル等、公知の乳化装置を用いることができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を30～70℃に加温することが行われる。また、反応中は、カプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【0062】また、反応中に改めて凝集防止用の分散剤を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物含有マイクロカプセルを得ることができる。

【0063】本発明においては、ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で塩基性物質を加えてもよい。前記塩基性物質としては、例えば、第3級アミン類、ヒペリジン類、ヒペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ヒリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの中でも、特に、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ヒペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ヒペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ヒペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ヒペラジン、N, N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ヒペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルヒペラジン、1, 4-ビス{[3-(N-メチルヒペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ}ベンゼンなどのヒペラジン類；N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス{[3-(モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼン、1, 3-ビス{[3-(モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ヒペリジン、N-ドデシルヒペリジンなどのヒペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。前記塩基性物質は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0064】本発明においては、ジアゾ化合物1重量部

に対するカプラー及び塩基性物質の使用量は、それぞれ0.1～30重量部であるのが好ましい。本発明においては、前記塩基性物質の外にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、あるいは最低発色温度を低くする物質があり、カプラー、塩基性物質、あるいはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下させる作用により、ジアゾ化合物、塩基性物質、カプラー等が反応しやすい状況を作るためのものである。

【0065】本発明の発色助剤に含まれるものとして、例えば、低エネルギーで迅速かつ完全に熱現像が行われるように、感光層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフトレン類、ヒドロキシ化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物等を加えることができる。これらの化合物は、カプラーや塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果、高い発色濃度を可能とするものと考えられる。

【0066】本発明の発色助剤には熱融解性物質も含まれる。前記熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する、融点50℃～150℃の物質であり、ジアゾ化合物、カプラー又は塩基性物質等を溶かす物質である。これらの化合物の具体例としては、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類が挙げられる。本発明の記録材料においては、熱発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させ、又は定着後の未印字部分の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。

【0067】上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

【0068】さらに、感熱記録材料や感圧記録材料において既知の各種添加剤を用いることも有効である。前記酸化防止剤としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号



公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平01-239282号公報、同04-291685号公報、同04-291684号公報、同05-188687号公報、同05-188686号公報、同05-110490号公報、同05-1108437号公報、同05-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報に記載されてる化合物を挙げることができる。

【0069】前記酸化防止剤の具体例としては、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、1, 1-ビス-4-ヒドロキシフェニル-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0070】前記酸化防止剤の添加量としては、ジアゾ化合物1重量部に対して0.05~100重量部の割合であるのが好ましく、特に0.2~30重量部であるのが好ましい。前記酸化防止剤は、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いてもよいし、カプラー、塩基性物質、その他の発色助剤と共に固体分散物にして、若しくは適当な乳化助剤と共に乳化物にして、又は両方の態様で用いてもよい。また、前記酸化防止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記酸化防止剤は、保護層に添加又は存在させてもよい。

【0071】前記酸化防止剤は、同一層に添加しなくてもよい。さらに、前記酸化防止剤の2種以上を併用する場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物のように構造的に分類し、互いに異なる構造のものを併用してもよいし、同一のものを併用してもよい。

【0072】本発明で用いられるカプラーは、塩基性物質、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等により水溶性高分子と共に固体分散物にして用いてもよいが、適

当な乳化助剤と共に乳化物にして用いるのが特に好ましい。前記水溶性高分子の好ましい例としては、マイクロカプセルを調整する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる（例えば、特開昭59-190886号等参照）。この場合、水溶性高分子溶液に対してカプラー、塩基性物質、発色助剤はそれぞれ5~40重量%になるように投入される。分散された、あるいは乳化された粒子サイズは、10 $\mu$ m以下であるのが好ましい。

【0073】本発明の感熱記録材料には、定着後の地肌部の黄変を軽減する目的で、光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を添加することができる。前記遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類等が挙げられる。前記添加の量としては、ジアゾ化合物1重量部に対して、前記遊離基発生剤が0.01~5重量部であるのが好ましい。

【0074】また、同様に黄変を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下「ビニルモノマー」と称することがある）を用いることもできる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態をもつものである。それらの例としては、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミンとのアミド化合物等が挙げられる。

【0075】前記ビニルモノマーの使用量としては、ジアゾ化合物1重量部に対して0.2~20重量部であるのが好ましい。前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることもできる。本発明では、以上の素材の外に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0076】本発明の感熱記録材料を得る場合、ジアゾ化合物を含有したマイクロカプセル、カプラー及び塩基性物質、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、これを、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上に、バー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布し、乾燥して、固型分2.5~30g/m<sup>2</sup>の感熱記録層を設けるのが好ましい。本発明の感熱記録材料は、単層構造であってもよく、積層構造であってもよい。マイクロカプセル、カプラー、塩基性物質等は、前者の場合、同一層に含まれており、後者の場合、同一層に含まれていてもよいし、互いに異なる層に含まれていてもよい。また、支持体上に特開昭59-177669号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱記録層を塗設することもできる。

【0077】本発明における支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式又は湿式のジアゾ複写紙等に用いられる紙支持体はいずれも使用することができる外、アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた、pHが5～9の中性紙（特願昭55-14281号記載のもの）、特開昭57-116687号記載されたステキヒトサイズ度とメートル坪量との関係を満たし、かつベック平滑度が90秒以上の紙、特開昭58-136492号に記載された光学的表面粗さが $8\mu\text{m}$ 以下で、かつ厚みが $30\sim 150\mu\text{m}$ の紙、特開昭58-69091号に記載されている密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下でかつ光学的接触率が15%以上の紙、特開昭58-69097号に記載されたカナダ標準湿度（JIS P 8121）で $400\text{cc}$ 以上に叩解処理されたパルプより抄造してなる塗布液の染み込みを防止した紙、特開昭58-65695号に記載のヤンキーマシンにより抄造された原紙の光沢面を塗布面とし発色濃度及び解像力を改良した紙、特開昭59-35985号に記載された原紙にコロナ放電処理を施し、塗布適性を改良した紙なども用いることができる。

【0078】また、前記支持体として使用される合成樹脂フィルムは、現像過程での加熱に対しても変形せず、寸法安定性を有する公知の材料の中から任意に選択することができる。前記合成樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等が挙げられる。これらは、単体で、あるいは貼り合わせて用いることができる。前記支持体の厚みとしては、 $20\sim 200\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0079】本発明においては、必要に応じて、感熱記録層上にサーマルヘッドで印字する際の、スティッキングやヘッド汚れ等を防止したり、感熱記録材料に耐水性を付与する等の目的で、感熱記録層上に、ポリビニルアルコール等を主成分とし、各種の顔料や離型剤等を添加した保護層を、さらに設けるのが好ましい。

【0080】このようにして得られる本発明の感熱記録材料の感熱記録層面にサーマルヘッド等で加熱すると、ポリウレタあるいはポリウレタンのカプセル壁が軟化し、カプセル外のカプラーと塩基性化合物とがカプセル内に進入して発色する。記録後は、ジアゾ化合物の吸収波長の光を照射することにより、ジアゾ化合物が分解してカプラーとの反応性を失うため、画像の定着が行なわれる。

【0081】定着用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられる。この発行スペクトルは、感熱記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルとはほぼ一致していることが、効率良く光定着させることができるので好ましい。また、本発明の感熱記録

材料は、原稿を用いて露光し、画像形成部以外のジアゾ化合物を分解して潜像を形成させた後、感熱記録材料を加熱して現像し、画像を得ることができる。

【0082】本発明の感熱記録材料は、多色の感熱記録材料とすることもできる。多色の感熱記録材料（感光感熱記録材料）については、特開平4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号、同5-34860号等に記載されている。具体的には、異なる色相に発色する感熱記録層を積層することにより得ることができる。

【0083】層構成としては、特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なる2種のジアゾ化合物と、それぞれのジアゾ化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーとを組み合わせた感熱記録層2層（B層、C層）、及び、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層（A層）とを積層してなる多層多色の感熱記録材料が好ましい。即ち、支持体上に、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含有する第1の感熱記録層（A層）、極大吸収波長 $360\text{nm}\pm 20\text{nm}$ であるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する第2の感熱記録層（B層）、及び、極大吸収波長 $400\pm 20\text{nm}$ であるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する第3の感熱記録層（C層）を設けてなる感熱記録材料である。この例において、各感熱記録層の発色色相を3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0084】多層多色の感熱記録材料の記録方法としては、例えば、まず第3の感熱記録層（C層）を加熱し、C層に含まれるジアゾ化合物とカプラーとを発色させる。次に $400\pm 20\text{nm}$ の光を照射してC層に含まれている未反応のジアゾ化合物を分解させた後、第2の感熱記録層（B層）が発色するのに十分な熱を与え、B層に含まれているジアゾ化合物とカプラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているのでC層は発色しない。さらに、 $360\pm 20\text{nm}$ の光を照射してB層に含まれているジアゾ化合物を分解して、最後に第1の感熱記録層（A層）が発色するのに十分な熱を与えて発色させる。このとき、C層及びB層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。本発明の感熱記録材料は、上記のような多層多色の感熱記録材料とするのが好ましい。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるもので

はない。

#### 実施例1

##### (1) 感熱記録材料の作製

〔ジアゾ化合物含有カプセル液Aの調製〕酢酸エチル19部に、前記A-3で表されるジアゾ化合物2.8部とトリクレシルフォスフェート10部とを添加し、均一に混合した。この混合液に壁剤としてタケネートD-110N(武田薬品工業(株)製)7.6部を加えて均一に混合し、I液を得た。次いでこのI液に、フタル化ゼラチンの8重量%水溶液46.1部と水17.5部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液2部とを加え、40℃、10,000r.p.m.で10分間乳化分散した。得られた乳化物に水20部を加えて均一化した後、攪拌しながら40℃で3時間カプセル化反応を行わせてジアゾ化合物含有カプセル液Aを得た。カプセルの粒径は0.35μmであった。

【0086】〔カプラー乳化分散液Bの調製〕酢酸エチル10.5部に、前記B-33で表されるウラシル化合物3.0部と1,1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン4.0部と4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール8.0部とトリフェニルグアニジン4.0部とトリクレシルフォスフェート0.64部とマレイン酸ジエチルエステル0.32部とを溶かし、II液を得た。次に、石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液49.1部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ10%水溶液9部と水35部とを40℃で均一に混合した中に、II液を添加し、ホモジナイザーを用いて40℃、10,000r.p.m.で10分間乳化分散した。得られた乳化物を40℃で2時間攪拌して酢酸エチルを除いた後、揮散した酢酸エチル及び水の重量を加えにより補い、カプラー乳化分散液Bを得た。

【0087】〔感熱記録層形成用塗布液Cの調製〕ジアゾ化合物含有カプセル液Aの6部と水4.4部と石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液1.9部とを40℃で均一に混合した後、カプラー乳化分散液Bの8.3部を添加し、均一に混合し、感熱記録層形成用塗布液Cを得た。

【0088】〔保護層形成用塗布液Dの調製〕ポリビニルアルコール(重合度1700、鹸化度88%)の10%水溶液3.2部と水3.6部とを均一に混合し、保護層形成用塗布液Dを得た。

【0089】〔塗布〕上質紙にポリエチレンをラミネートしてなる印画紙用支持体上に、ワイヤーバーで前記感熱記録層形成用塗布液C、前記保護層形成用塗布液Dをこの順に塗布し、50℃での乾燥を行い、目的の感熱記録材料を得た。前記塗布において、固形分としての塗布量は、前記感熱記録層形成用塗布液Cが6.4g/m<sup>2</sup>、前記保護層形成用塗布液Dが1.05g/m<sup>2</sup>であった。

##### 【0090】(2) 感熱記録材料への画像形成

得られた感熱記録材料につき画像形成を行い、以下のよう評価した。前記画像形成は、サーマルヘッド(KST型、京セラ(株)製)を用い、単位面積当たりの記録熱エネルギーが0~40mJ/mm<sup>2</sup>となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決め感熱記録材料における感熱記録層に、熱印字することにより行った。なお、前記画像形成を行った後、発光中心波長が365nm、出力40Wの紫外線ランプを用いて15秒間、感熱記録層全面に光照射し、光定着を行った。

##### 【0091】(3) 感熱記録材料の評価

(画像の色相) 前記画像形成を行った感熱記録材料について、その画像の色相を分光光度計(反射)による極大吸収波長(nm)の測定と目視とにより評価した。その結果を表8に示した。なお、前記極大吸収波長(nm)が530~540nmの領域にあるものはマゼンタとして良好な色相といえる。但し、吸収スペクトルの波形が著しく異なるものはこの限りではない。

【0092】(生保存性) 前記画像記録を行う前の感熱記録材料を60℃で30%RHの条件下に72時間連続で強制保存した後に、前記画像記録を行った。この感熱記録材料における画像部のマゼンタ濃度M<sub>1</sub>、非画像部のイエロー濃度Y<sub>1</sub>をマクベス反射濃度計を用いて測定した。一方、上記の強制保存を行わない感熱記録材料に前記画像記録を行い、画像部のマゼンタ濃度M<sub>0</sub>、非画像部のイエロー濃度Y<sub>0</sub>をマクベス反射濃度計を用いて測定した。画像部及び非画像部の生保存性の結果を、上記の強制保存を行った後の濃度変化(M<sub>1</sub>-M<sub>0</sub>)及び(Y<sub>1</sub>-Y<sub>0</sub>)を目安として表9に示した。前記濃度変化の値が小さい程、感熱記録材料の使用前における生保存性が良好であることを意味する。

【0093】(耐光性) 前記画像記録を行った感熱記録材料を32000LUXの蛍光灯耐光性試験機を用いて72時間連続で光照射し、画像部及び非画像部の変色試験を行った。画像濃度測定は、マクベス濃度計にて初期の反射濃度が約1.1の濃度変化を調べた。その結果を表10に示した。

##### 【0094】実施例2~6

実施例1において、前記A-3で表されるジアゾ化合物を表1に示すジアゾ化合物に、前記B-33で表されるウラシル化合物を表1に示すウラシル化合物にそれぞれ代えた外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。得られた感熱記録材料について、実施例1と同様にして画像形成を行い、評価を行った。その結果を表8~表10に示した。

##### 【0095】比較例1~9

実施例1において、前記A-3で表されるジアゾ化合物及び/又は前記B-33で表されるウラシル化合物を、表1に示すジアゾ化合物及び/又はウラシル化合物に代えた外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。得られた感熱記録材料について、実施例1と同様にして

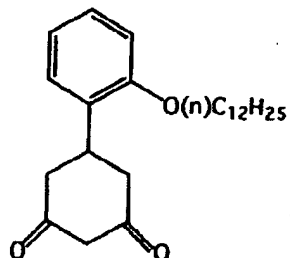
37

画像形成を行い、評価を行った。その結果を表8～表10に示した。

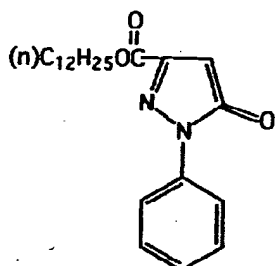
【0096】

【化10】

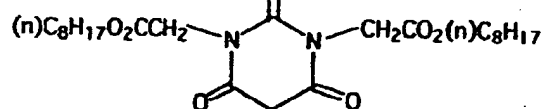
化合物A



化合物B



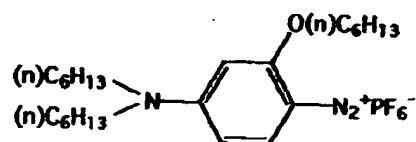
化合物C



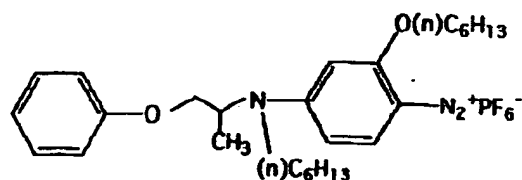
【0097】

【化11】

化合物D



化合物E



38

【0098】

【表8】

	カブラーNo.	ジアゾNo.	$\lambda_{max}$	色相
実施例 1	B-33	A-3	534	マゼンタ
実施例 2	B-34	"	533	マゼンタ
実施例 3	B-59	"	534	マゼンタ
実施例 4	B-60	"	535	マゼンタ
実施例 5	B-22	A-18	533	マゼンタ
実施例 6	B-8	A-12	530	マゼンタ
実施例 7	B-23	A-7	532	マゼンタ
実施例 8	B-24	A-22	532	マゼンタ
実施例 9	B-25	"	532	マゼンタ
実施例 10	B-42	"	531	マゼンタ
比較例 1	A	A-3	507	赤
比較例 2	B	"	543	赤紫
比較例 3	C	"	505	赤
比較例 4	A	D	530	マゼンタ
比較例 5	B	D	570	紫
比較例 6	C	D	538	マゼンタ
比較例 7	A	E	532	マゼンタ
比較例 8	B	E	568	紫
比較例 9	C	E	530	マゼンタ

【0099】

【表9】

40

50

39

	画像部濃度変化	非画像部濃度変化
実施例 1	-0.08	0.00
実施例 2	-0.07	0.00
実施例 3	-0.08	0.00
実施例 4	-0.07	+0.01
実施例 5	-0.08	0.00
実施例 6	-0.07	0.00
実施例 7	-0.08	0.00
実施例 8	-0.07	+0.01
実施例 9	-0.08	0.00
実施例 10	-0.08	0.00
比較例 1	-0.09	+0.01
比較例 2	-0.08	+0.01
比較例 3	-0.13	+0.01
比較例 4	-0.16	+0.10
比較例 5	-0.15	+0.09
比較例 6	-0.15	+0.11
比較例 7	-0.14	+0.07
比較例 8	-0.14	+0.08
比較例 9	-0.15	+0.08

【0100】

【表10】

40

	画像部残存率 (%)	非画像部濃度変化
実施例 1	95	+0.01
実施例 2	95	+0.01
実施例 3	94	+0.01
実施例 4	93	+0.02
実施例 5	96	0.00
実施例 6	91	+0.01
実施例 7	96	+0.01
実施例 8	95	+0.02
実施例 9	96	+0.01
実施例 10	95	+0.01
比較例 1	68	+0.03
比較例 2	98	+0.04
比較例 3	94	+0.03
比較例 4	68	+0.05
比較例 5	98	+0.06
比較例 6	94	+0.05
比較例 7	68	+0.06
比較例 8	98	+0.06
比較例 9	94	+0.06

10

20

30

40

【0101】表8～表10の結果から以下のことが明らかである。即ち、ジアゾ化合物に対して、一般式(1)で表される特定のウラシル化合物をカプラーとして用いた本発明の感熱記録材料によると、優れたマゼンタ系画像が得られ、画像部及び非画像部の生保存性及び耐光性に優れていることが明らかである。一方、ジアゾ化合物に対して、前記特定のウラシル化合物をカプラーとして用いなかった感熱記録材料によると、得られる色相もまちまちであり、画像部及び非画像部の生保存性及び耐光性も不十分であることが明らかである。

#### 【0102】実施例 11

以下のようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色を独立に熱記録し、フルカラーの画像を再現することのできる多色の感熱記録材料を作製した。

##### (1) 感熱記録材料の作製

〔第1の感熱記録層(A層)形成用塗布液の調製〕

—電子供与性無色染料を含有するカプセル液の調製—  
電子供与性無色染料のインドリルフタリド化合物[3-(4-ジエチルアミノフェニル)-2-アセチルアミノフェニル-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド]3部を酢酸エチル20部に溶解させた後、これにアルキルナフタレン(高沸点溶媒20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアナート/ト

41

リメチロールアロパンの1対3の付加物(タケネートD-110N:商品名、武田薬品工業(株)製)20部を添加して均一に攪拌し、電子供与性無色染料の溶液を調製した。フタル化ゼラチン6%水溶液54部中にドテシルスルホン酸ナトリウム2重量%水溶液2部を添加して調製した液に、前記電子供与性無色染料の溶液を加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散し、乳化分散液を得た。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら50℃に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が1.6 $\mu$ mとなるようにカプセル化反応を3時間行わせて電子供与性無色染料を含有するカプセル液を調製した。

【0103】—電子受容性化合物乳化分散液の調製—  
電子受容性化合物であるビスフェノールPをポリビニルアルコール4%水溶液150部に加え、ボールミルにて24時間分散して分散液を調製し、フタル化ゼラチン15%の水溶液45部及びドテシルスルホン酸ナトリウム10%の水溶液5部を混合した溶液に投入し、ホモジナイザーを使用して10分間乳化し、電子受容性化合物乳化分散液を調製した。

【0104】—第1の感熱記録層(A層)形成用塗布液の調製—

前記電子供与性無色染料を含有するカプセル液と、前記電子受容性化合物乳化分散液とを、重量比で1対4となるように混合して第1の感熱記録層(A層)形成用塗布液を得た。なお、この第1の感熱記録層(A層)形成用塗布液を塗布・乾燥して形成される第1の感熱記録層は、シアン感熱発色層として機能する。

【0105】〔第2の感熱記録層(B層)形成用塗布液の調製〕

—ジアゾ化合物含有カプセル液の調製—

前記A-22で表されるジアゾ化合物(365nmの波長の光で分解)2.0部を、酢酸エチル20部に溶解した後、さらにアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にタケネートD-110N(武田薬品工業(株)製、カプセル壁剤)15部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物含有溶液を得た。得られたジアゾ化合物含有溶液を、ポリビニルアルコール(重合度1700、鹼化度88%)6%水溶液54部とドテシルスルホン酸ナトリウム2%水溶液2部とを混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に混合し、攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が1.1 $\mu$ mとなるように3時間カプセル化反応を行わせてカプセル液を得た。

【0106】—カプラー乳化分散液の調製—

前記B-23で表されるウラシル化合物2部と1,2,3-トリフェニルグアニジン2部とトリクレジルホスフェート0.3部とマレイン酸ジエチル0.1部とを、酢酸エチル10部中に溶解した。得られた溶液を、ゼラチン

42

ン6重量%の水溶液50gとドテシルスルホン酸ナトリウム2%水溶液2gとを混合した水溶液中に添加した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、カプラー乳化分散液を調製した。

【0107】—第2の感熱記録層(B層)形成用塗布液の調製—

前記ジアゾ化合物含有カプセル液と前記カプラー乳化分散液とを重量比で2対3となるように混合して、第2の感熱記録層(B層)形成用塗布液を調製した。なお、この第2の感熱記録層(B層)形成用塗布液を塗布・乾燥して形成される第2の感熱記録層は、マゼンタ感熱発色層として機能する。

【0108】〔第3の感熱記録層(C層)形成用塗布液の調製〕

—ジアゾ化合物含有カプセル液の調製—

2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート(ジアゾ化合物:420nmの波長の光で分解)3.0部を酢酸エチル20部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤としてタケネートD-110N(武田薬品工業(株)製)を15部添加し、均一に混合してジアゾ化合物含有溶液を調製した。得られたジアゾ化合物含有溶液を、フタル化ゼラチン6%水溶液54部とドテシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部とを混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に混合した溶液を、さらに攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が1.3 $\mu$ mとなるように3時間カプセル化反応を行わせてジアゾ化合物含有カプセル液を調製した。

【0109】—カプラー乳化分散液の調製—

2-クロロ-5-(3-(2,4-ジ-*n*-ペンチル)フェノキシプロピル)アセトアニリド2部、1,2,3-トリフェニルグアニジン1部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に溶解し、ゼラチン6%水溶液50gとドテシルスルホン酸ナトリウム2%水溶液2gとを混合した水溶液中に添加した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、カプラー乳化分散液を調製した。

【0110】—第3の感熱記録層(C層)形成用塗布液の調製—

前記ジアゾ化合物含有カプセル液と前記カプラー乳化分散液とを重量比で2対3となるように混合して、第3の感熱記録層(C層)形成用塗布液を得た。なお、この第3の感熱記録層(C層)形成用塗布液を塗布・乾燥して形成される第2の感熱記録層は、イエロー感熱発色層として機能する。

【0111】〔中間層形成用塗布液の調製〕ゼラチン(#750:商品名、新田ゼラチン株式会社製)24重

量%水溶液に、アクリルスチレン系樹脂製中空カプセル（ローベークOP-62：商品名、ロームアンド・ハース社製）2.4gを加えて均一に混合し、中間層形成用塗布液を調製した。

【0112】〔保護層形成用塗布液の調製〕イタコン酸変性ポリビニルアルコール（KL-318：商品名、クラレ株式会社製）6%の水溶液100gと、エポキシ変性ポリアミド（FL-71：商品名、東邦化学株式会社製）30%分散液10gとを混合した液に、ステアリン酸亜鉛40%の分散液（ハイドリンZ：商品名、中京油脂株式会社製）15gを添加して保護層形成用塗布液を得た。

【0113】〔バック層形成用塗布液の調製〕ゼラチン4%水溶液1,200gをバック層形成用塗布液とした。

〔下塗層を設けた支持体の作製〕厚み175 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート製フィルムの両面にSBRラテックスを固形分重量で0.3g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後、以下の下塗層形成用塗布液を片面当たりの固形分重量が0.1g/m<sup>2</sup>となるように両面に塗布して下塗層を設けた支持体を作製した。

ー下塗層形成用塗布液の調製ー

ゼラチン5%水溶液（#810：新田ゼラチン株式会社製）200g、粒子径2 $\mu$ mのポリメチルメタクリレート樹脂粒子を5%分散したゼラチン分散物0.5g、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン3%水溶液1.0g、及びスルホン酸ジ（2-エチル）ヘキシル2%水溶液10gを混合して下塗層形成用塗布液を調製した。

【0114】〔塗布〕前記下塗層を設けた支持体の一方の面に固形分重量で1.8g/m<sup>2</sup>（乾燥後の厚さとして10 $\mu$ m）となるように前記バック層形成用塗布液を塗布・乾燥した。次に、前記下塗層を設けた支持体の他方の面に、スライドタイプホッパー式ビード塗布装置を使用して、スライド上で、前記下塗層を設けた支持体側から順に第1の感熱記録層（A層）形成用塗布液、中間層形成用塗布液、第2の感熱記録層（B層）形成用塗布液、中間層形成用塗布液、第3の感熱記録層（C層）形成用塗布液及び保護層形成用塗布液を多層重層塗布し、乾燥して多層構造の多色の感熱記録材料を作製した。なお、このとき前記各塗布液は、乾燥後の固形分換算で、第1の感熱記録層形成用塗布液が6.1g/m<sup>2</sup>、第2の感熱記録層（B層）形成用塗布液が7.8g/m<sup>2</sup>、中間層形成用塗布液が（ゼラチン1.2g/m<sup>2</sup>、中空カプセル1.2g/m<sup>2</sup>）2.4g/m<sup>2</sup>、第3の感熱記録層（C層）形成用塗布液が7.2g/m<sup>2</sup>、及び保護層形成用塗布液が2.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布された。

【0115】（2）感熱記録材料への画像形成  
得られた感熱記録材料につき画像形成を行い、以下のよう

に、単位面積当たりのサーマルヘッドの記録熱エネルギーを印加電力及びパルス幅で調節し、感熱記録材料における感熱記録層にマクベス濃度計で測定した画像部の濃度が0.5となるようにイエローの画像形成を行った。その後、発光中心波長420nm及び出力40Wの紫外線ランプ下に10秒間曝して、第3の感熱記録層（C層）を光定着した後、サーマルヘッドの記録熱エネルギーを印加電力及びパルス幅で調節し、さらにマクベス濃度計で測定した画像部の濃度が0.5となるようにマゼンタの画像形成を行った。次に、発光中心波長365nm及び出力40Wの紫外線ランプ下に30秒間曝して、第2の感熱記録層（B層）を光定着した後、サーマルヘッドの記録熱エネルギーを印加電力及びパルス幅で調節し、さらにマクベス濃度計で測定した画像部の濃度が0.5となるようにシアン

の画像を形成した。その結果、イエロー、マゼンタ及びシアンの各単色画像の外に、イエローとマゼンタとが重複してなる赤色の混色画像、マゼンタとシアンとが重複してなる青色の混色画像、イエローとシアンとが重複してなる緑色の混色画像、及びイエローとマゼンタとシアンと重複してなる黒色の混色画像が得られた。

【0116】（3）感熱記録材料の評価  
実施例1と同様にして画像の色相、生保存性及び耐光性について評価を行った。但し、蛍光灯の照射時間を240時間に変更した。その結果を、それぞれ表11、表12及び表13に示した。

【0117】〔実施例12〕実施例11において、前記B-23で表されるウラシル化合物を前記B-25で表されるウラシル化合物に代えた外は、実施例11と同様にして多層構造の多色の感熱記録材料を作製した。得られた多色の感熱記録材料について、実施例11と同様にして、フルカラーの画像記録を行い、評価した。その結果を表11～表13に示した。

【0118】〔比較例10〕実施例11において、前記B-23で表されるウラシル化合物を前記化合物Cに、前記A-22で表されるジアゾ化合物を前記化合物Eにそれぞれ代えた外は、実施例11と同様にして多層構造の多色の感熱記録材料を作製した。得られた多色の感熱記録材料について、実施例11と同様にして、フルカラーの画像記録を行い、評価した。その結果を表11～表13に示した。

【0119】

〔表11〕

	カプラー $\mu$ m	ジアゾ $\mu$ m	$\lambda_{max}$	色相
実施例11	23	A-22	532	マゼンタ
実施例12	25	A-22	532	マゼンタ
比較例10	C	E	530	マゼンタ

【0120】

【表12】

	画像部濃度変化	非画像部濃度変化
実施例11	-0.08	0.00
実施例12	-0.07	0.00
比較例10	-0.15	+0.08

【0121】

【表13】

	画像部残存率	非画像部濃度変化
実施例11	95	+0.01
実施例12	95	+0.01
比較例10	91	+0.08

【0122】表11～表13から以下のことが明らかである。即ち、一般式(1)で表される特定のウラシル化合物をカプラーとして多色の感熱記録材料に用いた場合にも良好なマゼンタ系の発色色相が得られ、画像部及び非画像部の生保存性及び耐光性に優れていることが明らかである。一方、前記特定のウラシル化合物をカプラーとして用いない多色の感熱記録材料の場合は、画像部及び非画像部の生保存性及び耐光性が不充分であることが明らかである。

## 10 【0123】

【発明の効果】本発明によると、高品位の赤色系画像を形成することができ、しかも形成した画像の光堅牢性が良好であり、生保存性及び画像耐光性に優れた感熱記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G03C 1/58

識別記号

庁内整理番号

FI

B41M 5/18

技術表示箇所

102S

112



L12 ANSWER 37 OF 74 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 1997:784047 CAPLUS

DN 128:108494

TI Thermal recording material containing uracil coupler with improved raw-stock stability

IN Sato, Koji; Matsushita, Tetsunori; Sano, Shojiro

PA Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 24 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09315006	A2	19971209	JP 1996-132393	19960527
	JP 3625102	B2	20050302		
PRAI	JP 1996-132393		19960527		

OS MARPAT 128:108494

AB The material comprises a diazo compound and a uracil compound I (R1 = H, alkyl, aryl, acyl, alkylsulfonyl, arylsulfonyl; R2 = alkyl, aryl, alkenyl, alkynyl; X = O, S) as a coupler. The diazo compound may be encapsulated. The material provides red images of high quality with improved light fastness of recorded images and raw-stock stability.

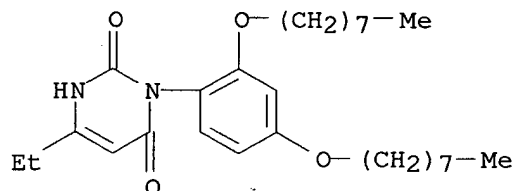
IT 201208-43-7

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(coupler; thermal printing material containing diazo compound and uracil compound as coupler with improved light fastness and raw-stock stability)

RN 201208-43-7 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-[2,4-bis(octyloxy)phenyl]-6-ethyl- (9CI)  
(CA INDEX NAME)



L12 ANSWER 40 OF 74 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 1997:542446 CAPLUS

DN 127:176436

TI Preparation of benzofuran-7-yluracil derivatives as herbicides

IN Miyazaki, Masahiro; Deguchi, Takeshi; Takehi, Takayoshi; Tamaru, Masatoshi; Yamaji, Yoshihiro; Hanai, Ryo; Uotsu, Souta; Sadohara, Hideo

PA Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Japan; Ihara Chemical Industry Co., Ltd.

SO PCT Int. Appl., 136 pp.

CODEN: PIXXD2

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	WO 9729105	A1	19970814	WO 1997-JP320	19970207
	W: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM				
	RW: KE, LS, MW, SD, SZ, UG, AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG				
	AU 9716702	A1	19970828	AU 1997-16702	19970207
	EP 881223	A1	19981202	EP 1997-902621	19970207
	R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, FI				
	US 6130187	A	20001010	US 1998-117539	19980805
PRAI	JP 1996-48327	A	19960209		
	WO 1997-JP320	W	19970207		

OS MARPAT 127:176436

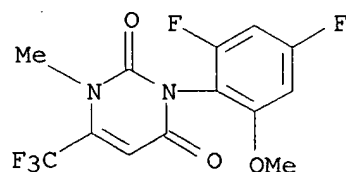
AB The title compds. [I; X, Y = H, halo, etc.; R1 = H, alkyl, etc.; R2 = (halo)alkyl; R3 = H, halo, etc.; R4, R5 = H, alkyl, haloalkyl, halo, cyano, Ph, benzyl, NO2, etc.] are prepared I exert excellent herbicidal effects on various upland weeds such as broadleaf weeds and grass weeds over a wide range of from the pre-emergence period to the growing period. I are highly safe for crops, in particular, rice, wheat, barley, grain sorghum, corn, soybean, cotton, beet, etc. Thus, uracil derivative (II) was heated at 180-190° for 3 h in the presence of CsF in C6H5NHet2 to give 26.9% I (X = F, Y = Cl, R1 = R4 = Me, R2 = CF3, R3 = R5 = H), which at 100 g/a pre-emergence showed >90% herbicidal effect for Echinochloa crus-galli, Scirpus juncoides, and Monochoria vaginalis.

IT 193679-27-5

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(preparation of benzofuran-7-yluracil derivs. as herbicides)

RN 193679-27-5 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-(2,4-difluoro-6-methoxyphenyl)-1-methyl-6-(trifluoromethyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



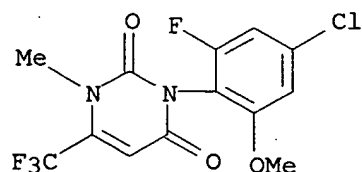
IT 193679-15-1P 193679-16-2P 193679-17-3P  
 193679-18-4P 193679-19-5P 193679-20-8P  
 193679-21-9P

RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT  
 (Reactant or reagent)

(preparation of benzofuran-7-yluracil derivs. as herbicides)

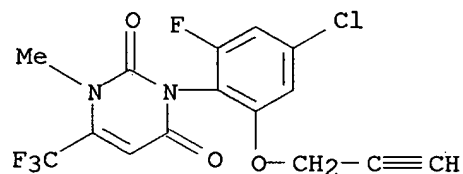
RN 193679-15-1 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-(4-chloro-2-fluoro-6-methoxyphenyl)-1-methyl-  
 6-(trifluoromethyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



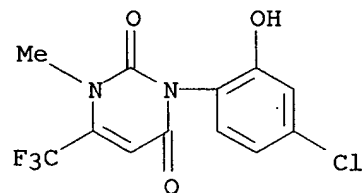
RN 193679-16-2 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-[4-chloro-2-fluoro-6-(2-propynyloxy)phenyl]-  
 1-methyl-6-(trifluoromethyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



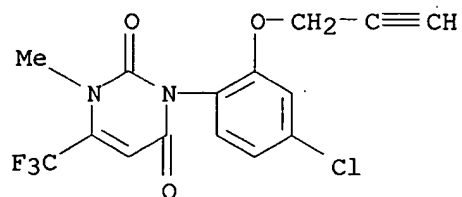
RN 193679-17-3 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-(4-chloro-2-hydroxyphenyl)-1-methyl-6-  
 (trifluoromethyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



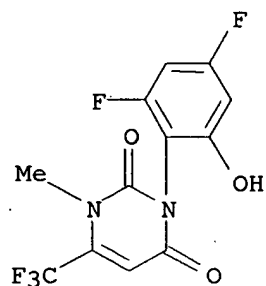
RN 193679-18-4 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-[4-chloro-2-(2-propynyloxy)phenyl]-1-methyl-  
 6-(trifluoromethyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



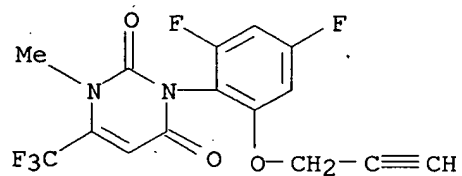
RN 193679-19-5 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-(2,4-difluoro-6-hydroxyphenyl)-1-methyl-6-(trifluoromethyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



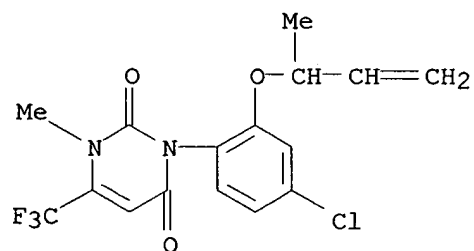
RN 193679-20-8 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-[2,4-difluoro-6-(2-propynyloxy)phenyl]-1-methyl-6-(trifluoromethyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 193679-21-9 CAPLUS

CN 2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 3-[4-chloro-2-[(1-methyl-2-propenyl)oxy]phenyl]-1-methyl-6-(trifluoromethyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-315006

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/30  
 B41M 5/26  
 B41M 5/28  
 G03C 1/52  
 G03C 1/54  
 G03C 1/58

(21)Application number : 08-132393

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1996

(72)Inventor : SATO KOJI

MATSUSHITA TETSUNORI  
 SANO MASAJIRO

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve preservative property and light resistance of image by using a uracil compound to be expressed by a specified formula as a coupler, in a thermal recording material comprising a thermal recording layer which contains a diazo compound and a coupler arranged on a support body.

SOLUTION: In a light fitting thermal recording material with which a diazo compound and a coupler are heated according to an image signal and reacted so as to form an image and are irradiated with light so as to fix the image, a uracil compound to be expressed by formula I is used as a coupler. In the formula I, R1 represents a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group or an alkyl sulfonyl group, R2 represents an alkyl group, an aryl group, an alkenyl group or an alkynyl group, and X represents an oxygen atom or a sulfur atom. As the diazo compound, a compound expressed by a formula II is used and it is preferably contained in a microcapsule. In the formula II, R3-R5 are each an alkyl group, an aralkyl group or an aryl group, R3 and R5 may form a ring together with a nitrogen atom, and X represents an acid anion.

